

(19) REPUBLIC OF FRANCE
NATIONAL INSTITUTE OF INDUSTRIAL PROPRIETY
PARIS

(11) Publication No.: 2.097.667

(To use only for the classification and the reproduction orders)

(21) National register No: 70.26391

(To use for the payments of annual instalments, the requests of official copies and all other correspondences with the I.N.P.I.)

(15) PATENT INVENTION

FIRST AND UNIQUE PUBLICATION

(22) Date of deposit... July 17, 1970, at 14:40

Date of the decision of issue... February 7, 1972

Publication of the issue ... B.O.P.I – "Lists" No. 9 of 1972/3/3

(51) International classification (Int. Cl.) C 07 c 51/00//C 07 c 61/00.

(71) Applicant: PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-GOBAIN, residing in
France

(73) Holder: ditto (71)

(74) Agent: Roger Champ, 67, Boulevard du Château, 92-Neuilly-sur-Seine

(54) Process of preparation of the cyclopentanetetracarboxylic acid

(72) Inventor: Pierre Raoul and Roland Guillemont

(33) (32) (31) Conventional priority:

The present invention relates to a process of preparation of a cyclopentanetetracarboxylic acid in the form of its isomer whose melting point is about 158°C.

This isomer allows the preparation of alkyd resins, which are soluble in water and stable in this medium, and intended to provide paints by electrodeposition.

Various processes of preparation of the cyclopentanetetracarboxylic acid by oxidation of 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride or bicyclo[2,2,1]5-heptene-2,3-dicarboxylic anhydride with nitric acid are known. These processes produce either a cis-isomer melting at 194-195°C, or a mixture of various isomers, some of which, in particular the one mentioned above, could not be isolated from the mixture.

The applicant further described, in French patent application No. PV 6941.684 titled "cyclopentanetetracarboxylic acid", filed on December 3, 1969, a process permits to obtain an isomer whose melting is at about 158°C (between 156 and 160°C) and whose tetra-methyl ester has the infrared absorption spectrum having characteristic bands at wavelengths of 9,60-9,75-9,90-10,37-10,55-11,20-12,03 and 14,50 microns, by oxidation of the anhydride mentioned above with nitric acid. This process, which uses as a starting material a mixture of exo- and endo-isomers of this anhydride, has such a disadvantage that it requires a very long reaction time (more than 20 hours) and has a relatively low yield (in the order of 82%).

The process achieved by the invention allows, in a clearly shorter time than that for the process mentioned above, to obtain a desired isomer with a high yield (in the order of 96%).

An object of the invention is to provide a process of preparation of 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride by oxidation of a cyclopentanetetracarboxylic acid using nitric acid at a ponderable concentration of 50 to 70% by weight in a reaction medium, the nitric acid being taken in a molar ratio to the anhydride between 8 and 18 and the duration of the reaction being between 2 and 5 hours, characterized in that the 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride subjected to oxidation is an exo-isomer in order to obtain an isomer of 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride that melts at about 158°C.

The exo-5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride used in this process is obtained by successive crystallizations of the filtrate of a mixture of exo- and endo-isomers partially dissolved in benzene.

A small quantity of this exo-isomer is heated at between 60 and 70°C in an excess amount of nitric acid at a ponderable concentration close to 60% by weight

(between 55 and 65%) with agitation. After reddish vapor of N_2O_4 appears, considerably pure (more than 97% in weight) organic anhydride and nitric acid are added continuously or in small quantities to maintain the ponderable concentration of this acid in the reaction medium between 50 and 70% by weight. This medium is maintained at a temperature in the same range with agitation for a time.

It was found that the optimum yields were obtained by performing the whole operation at about 60°C (between 56 and 64°C), maintaining the ponderable concentration of nitric acid at about 60% by weight, and using the ratio of nitric acid to organic anhydride between 10 and 16 and a total duration of the operation of 3 to 4 hours. A catalyst such as ammonium vanadate can be used.

The reaction medium is cooled to allow crystallization of the organic acid produced. After a series of filtrations, the solutions are reconcentrated and the acid is recrystallized. All the precipitates are redissolved several times and recrystallized in water. The final solutions can be recycled.

Light yellowish white crystals are also obtained. A purity of the desired isomer can be higher than 99%.

The process of the invention will be described more in detail below referring to Example; the conditions observed in this study are not restrictive.

EXAMPLE

135 grams of nitric acid at 63% by weight, to which 1 gram of exo-5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride is added, are heated at 65°C in a 1 liter borosilicate glass balloon flask equipped with a shaker, a reflux cooler, a tubule for introduction of reagents and a thermocouple connected to a temperature regulator controlling the heating of the balloon flask. After 5 minutes at this temperature, reddish vapor appears, indicating the start of the reaction. In 1 hour, 74 grams of organic anhydride and 450 grams of nitric acid at 93.5% by weight are then added in small portions, while cooling in a water bath at 15-50°C. Samples of the reaction medium are periodically taken to determine the quantities of nitric acid to be added. The quantities of organic anhydride are added 5 to 8 grams at each introduction.

After introduction of all the reagents, the temperature is maintained at 60°C for 1.5 hour.

The chromatographic analysis indicates that the yield is 96%.

The reaction medium is concentrated from 527 to 120 grams, then after cooling, a few crystals of the desired isomer are added to start crystallization.

Crystals are separated from a filtrate by filtration and the filtrate can be recycled or subjected to further concentration.

Four successive crystallizations in water of the crystals separated at a ponderable concentration of 60 to 70% by weight allow to obtain light yellowish crystals that is revealed by analyses to have parity of 99% and melting point close to 158°C. The tetramethylic ester obtained with the aid of diazomethane is revealed to exhibit in the infrared the lines indicated above. Dehydration of the isomer obtained gives only one monoanhydride (melting at 210°C).

The crystals obtained are added to a partially esterified alkyd resin, still containing free hydroxyl groups, to obtain water-soluble resins, which are stable in this medium and can be electrodeposited; the color of the pigments chosen is not modified in the paint of by the resin.

In the limits precis by described above, variations with respect to the conditions that were determined as optimal decrease the yield by a few "percents" or, its purity in a lesser degree.

The same process is applied to an endo-isomer and to a mixture of 50/50 of the endo- and exo-isomers in the conditions of the present Example provides 90% and 85% of the cis-isomer, respectively, and the residual is a mixture of different other isomers in various proportions whose separation could not be done.

CLAIMS

- 1) A process of preparation of cyclopentanetetracarboxylic acid by oxidation of 5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid with the aid of nitric acid at a ponderable concentration of 50 to 70% by weight in a reaction medium, the acid being taken in a molar ratio to the anhydride between 8 and 18 and a duration of the reaction being between 2 and 5 hours, characterized in that the anhydride subjected to oxidation is an exo-isomer in order to obtain an isomer of cyclopentanetetracarboxylic acid that melts at about 158°C.
- 2) The process of preparation of cyclopentanetetracarboxylic acid according to claim 1, characterized in that the temperature of the reaction medium is between 60 and 70°C at the beginning of the reaction and then maintained at about 60°C.
- 3) The process of preparation of cyclopentanetetracarboxylic acid according to claim 1, characterized in that the molar ratio of nitric acid to 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride is fixed between 10 and 16.
- 4) The process of preparation of cyclopentanetetracarboxylic acid according to claim 1, characterized in that the 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride contains more than 97% of an exo-isomer.

①5 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

- ②2 Date de dépôt..... 17 juillet 1970, à 14 h 40 mn.
Date de la décision de délivrance..... 7 février 1972.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 9 du 3-3-1972.
- ⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) .. C 07 c 51/00//C 07 c 61/00.
- ⑦1 Déposant : PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-GOBAIN, résidant en France.
- ⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1
- ⑦4 Mandataire : Roger Champ, 67, boulevard du Chateau, 92-Neuilly-sur-Seine.
- ⑤4 Procédé de préparation de l'acide cyclopentanetetra-carboxylique.
- ⑦2 Invention de : Pierre Raoul et Roland Guillemont.
- ③③ ③② ③① Priorité conventionnelle :

La présente invention concerne un procédé de préparation de l'acide cyclopentanetétracarboxylique sous la forme de son isomère dont le point de fusion est de 158°C environ.

Cet isomère permet la préparation de résines alkydes solubles dans l'eau, et stables dans ce milieu, destinées à l'obtention de laques par électrodéposition.

On connaît différents procédés de préparation de l'acide cyclopentanetétracarboxylique par oxydation nitrique de l'anhydride norbornène-5 dicarboxylique-2,3 ou anhydride bicyclo[2,2,1]heptène-5 dicarboxylique-2,3. Ces procédés produisent soit l'isomère tout cis fondant à 194-195°C, soit un mélange de divers isomères dont certains, et en particulier celui mentionné ci-dessus, n'ont pu être isolés du mélange.

La demanderesse a décrit par ailleurs dans la demande de brevet français déposée le 3 décembre 1969 avec le n° PV 694I.684 et ayant pour titre "acide cyclopentanetétracarboxylique", un procédé permettant d'obtenir l'isomère fondant à 158°C environ (entre 156 et 160°C) et dont le tétraesterméthylrique a dans l'infrarouge un spectre d'absorption comprenant les bandes caractéristiques de longueur d'onde 9,60-9,75-9,90-10,37-10,55-11,20-12,03 et 14,50 microns, par oxydation nitrique de l'anhydride mentionné ci-dessus. Ce procédé qui utilise comme produit de départ un mélange des isomères exo et endo de cet anhydride a l'inconvénient de nécessiter un temps de réaction très long (plus de 20 heures) et de ne donner qu'un rendement relativement faible (de l'ordre de 82 %).

Le procédé perfectionné selon l'invention permet, en un temps nettement plus court que celui nécessité par le procédé mentionné ci-dessus, d'obtenir l'isomère désiré avec un rendement élevé (de l'ordre de 96 %).

L'objet de l'invention est un procédé de préparation de l'acide cyclopentanetétracarboxylique par oxydation, à l'aide d'acide nitrique à une concentration pondérale dans le milieu réactionnel de 50 à 70 %, de l'anhydride norbornène-5 dicarboxylique-2,3, l'acide nitrique étant pris dans un rapport molaire sur l'anhydride compris entre 8 et 18 et la durée de la réaction étant comprise entre 2 et 5 heures, caractérisé en ce que, en vue d'obtenir l'isomère de l'acide cyclopentanetétracarboxylique fondant à 158°C environ, l'anhydride norbornène-5 dicarboxylique-2,3 soumis à l'oxydation est l'isomère exo.

L'anhydride exo-norbornène-5 dicarboxylique-2,3 mis en oeuvre dans ce procédé est obtenu par cristallisations successives du filtrat d'un mélange des isomères exo et endo partiellement dissous dans le benzène.

- 5 Une petite quantité de cet isomère exo est chauffée sous agitation entre 60 et 70°C dans un excès d'acide nitrique à une concentration pondérale voisine de 60 % (entre 55 et 65 %). Après apparition des vapeurs rousses de N_2O_4 on ajoute en continu, ou par petites quantités, l'anhydride organique sensiblement pur
10 (plus de 97 % en poids) et l'acide nitrique de façon à maintenir entre 50 et 70 % la concentration pondérale de cet acide dans le milieu réactionnel. Ce milieu est maintenu sous agitation un certain temps dans la même zone de température.

- Il s'est avéré que les rendements optimum étaient obtenus en
15 effectuant l'ensemble de l'opération à 60°C environ (entre 56 et 64°C) et en maintenant la concentration pondérale de l'acide nitrique à 60 % environ, le rapport acide nitrique sur l'anhydride organique étant compris entre 10 et 16, pour une durée totale de l'opération de 3 à 4 heures. Un catalyseur tel que le vanadate
20 d'ammonium peut être utilisé.

- Le milieu réactionnel est refroidi, pour permettre la cristallisation de l'acide organique produit. Après une série de filtrations les solutions sont reconcentrées et l'acide recristallisé. L'ensemble des précipités est redissous plusieurs fois et
25 recristallisé dans l'eau. Les solutions finales peuvent être recyclées.

On obtient aussi des cristaux blancs légèrement jaunâtres. Une pureté de l'isomère recherché supérieure à 99 % peut être atteinte.

- 30 Le procédé de l'invention est décrit plus en détail ci-dessous dans un exemple, les conditions respectées dans cet essai n'étant pas limitatives.

EXEMPLE

- On chauffe à 65°C dans un ballon de l 1, en verre borosilicaté, pourvu d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux, d'une
35 tubulure pour l'introduction des réactifs et d'un thermocouple relié à un régulateur de température commandant le chauffage du ballon, 135 grammes d'acide nitrique à 63 % en poids auxquels est ajouté 1 gramme d'anhydride exo-norbornène-5 dicarboxylique-2,3.
40 Après cinq minutes à cette température, on voit apparaître des

vapeurs rousses indiquant le début de la réaction. En 1 heure, on ajoute alors par petites portions 74 grammes d'anhydride organique et 450 grammes d'acide nitrique à 93,5 % en poids tout en refroidissant par un bain d'eau à 15-50°C. Des prélèvements périodiques du milieu réactionnel permettent de déterminer les quantités d'acide nitrique à ajouter. Les quantités d'anhydride organique ajoutées sont de 5 à 8 grammes à chaque introduction.

Après introduction totale des réactifs la température est maintenue à 60°C pendant 1 heure 30.

10 Une analyse chromatographique indique un rendement de 96 %.

Le milieu réactionnel est concentré de 527 à 120 grammes puis après refroidissement la cristallisation est amorcée par addition de quelques cristaux de l'isomère recherché.

15 Une filtration permet de séparer les cristaux du filtrat qui peut être recyclé ou faire l'objet d'une nouvelle concentration.

Quatre cristallisations successives dans l'eau, des cristaux séparés à une concentration pondérale de 60 à 70 % permettent d'obtenir des cristaux légèrement jaunâtres que l'analyse révèle pure à 99 % et dont le point de fusion est voisin de 158°C. L'ester tétraméthylque obtenu à l'aide du diazométhane révèle dans l'infrarouge les raies indiquées ci-dessus. La déshydratation de 20 l'isomère obtenu donne un seul monoanhydride (fondant à 210°C).

Les cristaux obtenus additionnés à une résine alkyle partiellement estérifié, renfermant encore des groupes hydroxyles libres, 25 permet l'obtention de résines solubles dans l'eau, stables dans ce milieu et électrodéposables ; la couleur des pigments choisis n'est pas modifiée dans la laque par la résine.

Dans les limites précisées ci-dessus des écarts par rapport aux conditions qui ont été déterminées comme optimales font bais- 30 ser de quelques "pourcent" le rendement ou, dans une moindre mesure, sa pureté.

Le même procédé appliqué dans les conditions du présent exemple à l'isomère endo et au mélange 50/50 des isomères endo et exo donne respectivement 90 % et 85 % de l'isomère tout cis, le complément étant un mélange des différents autres isomères en proportions variables dont la séparation n'a pu être réalisée. 35

R E V E N D I C A T I O N S

- 1) Procédé de préparation de l'acide cyclopentanetetra-carboxylique par oxydation à l'aide d'acide nitrique à une concentration pondérale dans le milieu réactionnel de 50 à 70 %, de l'acide norbornène-5 dicarboxylique-2,3, l'acide étant pris dans un rapport molaire sur l'anhydride compris entre 8 et 18 et la durée de réaction étant comprise entre 2 et 5 heures, caractérisé en ce que dans le but d'obtenir l'isomère de l'acide cyclopentanetetra-carboxylique fondant à 158°C environ, l'anhydride soumis à l'oxydation est l'isomère exo.
- 2) Procédé de préparation de l'acide cyclopentanetetra-carboxylique selon I, caractérisé en ce que la température du milieu réactionnel portée entre 60 et 70°C en début de réaction, est maintenue ensuite à 60°C environ.
- 3) Procédé de préparation de l'acide cyclopentanetetra-carboxylique selon I, caractérisé en ce que le rapport molaire de l'acide nitrique sur l'anhydride norbornène-5, dicarboxylique-2,3 est fixé entre 10 et 16.
- 4) Procédé de préparation de l'acide cyclopentanetetra-carboxylique selon I, caractérisé en ce que l'anhydride norbornène-5 dicarboxylique-2,3 contient plus de 97 % de l'isomère exo.